

PAT-NO: JP404071214A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04071214 A

TITLE: ALUMINUM ELECTRODE FOR  
ELECTROLYTIC CAPACITOR AND  
MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: March 5, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOKOYAMA, YUTAKA

ANDO, SUSUMU

NOGAMI, KATSUNORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON CHEMICON CORP

N/A

APPL-NO: JP02184831

APPL-DATE: July 12, 1990

INT-CL (IPC): H01G009/04, C22C029/04 , C23C014/06  
, C23C014/24

US-CL-CURRENT: 361/517.

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a highly reliable electrolytic capacitor having large capacitance, by forming, on a high purity aluminum surface, a thin film layer constituted of carbon nitride of metal selected out of titanium, vanadium, niobium, tantalum, zirconium and tungsten.

CONSTITUTION: A cathode arc evaporation system is used. Arc discharge is generated by using a metal target (evaporation source) 10 constituted of tungsten as a cathode. The surface of the metal target is instantaneously fused and evaporated, and at the same time turned into metal ions 12, which are emitted in a vacuum. A bias voltage is applied to material 14 to be processed which is constituted of high purity aluminum. Thereby the metal ions 12 are fixed on the surface of the material 14 to be processed together with accelerated reaction gas particles 16, and a dense thin film of metal carbon nitride is formed. In a chamber 30, an atmosphere containing both methane gas and nitriding gas is constituted.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-71214

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 G 9/04  
C 22 C 29/04  
C 23 C 14/06  
14/24

識別記号

3 4 6

庁内整理番号

7924-5E  
8825-4K  
9046-4K  
9046-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)3月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ用アルミニウム電極およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-184831

⑰ 出 願 平2(1990)7月12日

⑱ 発 明 者 横 山 豊 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内  
⑱ 発 明 者 安 藤 進 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内  
⑱ 発 明 者 野 上 勝 憲 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内  
⑲ 出 願 人 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電解コンデンサ用アルミニウム電極および  
その製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 高純度アルミニウム表面に、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、タングステンから選ばれたいずれか金属の炭窒化物からなる薄膜を形成したことを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム電極。

(2) 炭化水素ガスおよび窒素ガスを含む雰囲気中で、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、タングステンから選ばれたいずれか金属をターゲットとして、陰極アーク蒸着法によって高純度アルミニウム表面に前記金属の炭窒化物からなる蒸着層を形成することを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム電極の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

この発明は電解コンデンサの電極に用いられる

アルミニウム電極およびその製造方法に関する。

## 【従来の技術】

電解コンデンサは、小型、大容量、安価で整流出力の平滑用などの用途に用いられ、各種の電気、電子機器の重要な構成要素の一つである。

電解コンデンサは、一般にアルミニウム等の絶縁性酸化皮膜が形成され得る、いわゆる弁金属を少なくとも陽極に用い、前記絶縁性酸化皮膜を誘電体層として、集電用の陰極電極との間にセパレータに保持された電解液を介在させてコンデンサ素子を作成し、これを密閉容器内に収納して構成される。

電極材料は前述したように、アルミニウムをはじめ、タンタル、ニオブ、チタンなど弁金属であれば、理論上使用が可能である。しかしながら現実には、材料の経済的理由や、誘電体酸化皮膜層の形成性において、アルミニウムおよびタンタルが実用化されている。

ところで、電解コンデンサは弁作用による絶縁酸化皮膜を誘電体層として用いる。この誘電体層

化皮膜層は極めて薄いので、電極の単位面積あたりの静電容量値を高くすることができ、電解コンデンサの特徴の一つである小型大容量の製品が実現できる。

しかしながら、最近では電気機器の小型化がより促進され、電解コンデンサもこれら機器に組み込むために従前にまして小型化が求められている。

電解コンデンサを小型化するためには、誘電体酸化皮膜層の厚さを減らすか、面積を拡大することが考えられる。しかし誘電体酸化皮膜層の厚さを減らすと、所望の耐圧が得られない。このため従来から電極表面を拡面化のためエッチング処理を施すことが行われてきた。

この表面積を拡大する技術は、現在では高度に洗練されているが、この技術のみによって電解コンデンサの静電容量を飛躍的に増加させるのは次第に困難になりつつある。

また陰極側電極についても、陽極側電極と同種の弁金属が使用されることが多いが、この陰極側電極表面には、自然酸化による酸化皮膜層が表面

に形成される。この傾向はアルミニウムにおいて特に顕著である。そしてこの自然酸化皮膜は極めて薄い絶縁層となるため、陰極側にも静電容量が形成され、電解コンデンサは、陽極側の静電容量および陰極側の静電容量が直列に接続された合成容量となり、陽極側電極の静電容量より低い値となる。

この影響を少なくするためには、陽極側の静電容量値に比べ陰極側の静電容量値を著しく高くすれば、陰極側の静電容量による影響は殆ど無視できることになるが、低電圧用の電解コンデンサの陽極の単位面積あたりの静電容量は相当に高い水準にあり、これをより高めるのは困難で、合成容量による静電容量値の低下は免れ得ない。

そこで静電容量を増大させるためには、電極表面に形成された誘電体酸化皮膜の比誘電率を上げることが考えられる。しかし通常は、陽極材料である弁金属の酸化物固有の比誘電率によってその値は決まってしまう、変更の余地は殆どない。

電極表面の誘電体酸化皮膜層の被誘電率を上げ

るためには、基材である電極金属の酸化物とは異なる高い比誘電率を持つ物質を、電極の絶縁酸化皮膜の一部もしくは全部に代えて形成することが考えられる。

このような基材と異なる物質を基材上に形成するものとして、例えば特開平1-175714号公報にあるように、誘電体フィルム表面に蒸着、スパッタリング、プラズマCVDなどの手法によってチタン酸ストロンチウムの薄膜を形成するもの、特開昭59-167009号公報のように不活性ガス中で金属を蒸着した後化成処理を行うもの、特開昭63-306614号公報のごとくイオンブレーティングによりアルミニウム-チタン合金層を形成し陽極酸化(化成)処理を行うものなどが提案されている。

しかしながら、前述した方法では、アルミニウム表面への薄膜の密着性は必ずしも十分ではなく、特に蒸着技術を改良してより優れた電解コンデンサ用アルミニウム陽極電極を製造する余地が残されていた。このようなものとして、例えば本発明者による特願平1-139327号のように、アルミニウム

電極表面へチタンを陰極アーク蒸着法によって薄膜を形成するものなどがある。

この陰極アーク蒸着法による異種金属の形成は、電極の静電容量の増加と共に、薄膜の密着性を向上させることができる。しかしながら電解コンデンサは、より一層の小型化、大容量化を求められている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこでこの発明は、電解コンデンサの電極となる高純度アルミニウムの表面に、より高い誘電率を持ち、しかも特性上安定度の良い薄膜を形成することで、電極単位面積あたりの静電容量が大きく、しかも信頼性の高い電解コンデンサ用電極を得ることを目的としている。

またこの発明の他の目的は、上記の電解コンデンサ用電極を形成するのに好適な製造方法を得ることにある。

#### 【課題を解決するための手段】

この発明は、チタン、バナジウム、ニオブ、タantal、ジルコニウム、タングステンから選ばれ

たいずれか金属の炭化物と窒化物との複合物（以下炭窒化物という）がこの発明の目的に適合した薄膜を形成することに着目したもので、この発明の電解コンデンサ用電極は、高純度アルミニウム表面に、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、タングステンのいずれかの金属の炭窒化物からなる薄膜層を形成したことを特徴としている。

またこの発明は、これら金属の炭窒化物の薄膜をアルミニウム表面に形成する手段として、陰極アーク蒸着法を用いることも特徴としている。

この発明によれば、被処理材料としては通常の電解コンデンサの電極に用いる高純度の箔状あるいは板状のアルミニウムを用いることができる。このアルミニウム表面は、あらかじめ脱脂処理等にをより表面を清浄化しておく。またアルミニウム表面はエッチング処理を施しても良いし、プレーンのままであっても使用可能である。

形成される炭窒化物薄膜層は、少なくともアルミニウム表面を一様に覆うまで形成することが望

ましい。また厚さが必要以上になると、被覆処理に時間がかかることなどから、形成される薄膜層の厚さは、好ましくは0.02ないし5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1ないし2  $\mu\text{m}$ である。

チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、タングステンのこれら金属の炭窒化物は、一般にはサーメットと称される超硬合金として知られており、これらの製造方法は、金属炭化物粉末や窒化物粉末を1000℃を越える高温で焼結して形成されている。しかし、この発明で用いる基材は、アルミニウムであるため、少なくとも表面に金属炭化物もしくは窒化物の粉末を塗布して、焼結する方法を用いることはできない。また薄膜化という課題に対しても焼結法は、目的達成には適してはいない。

このような薄膜形成には、厚さや状態の制御が容易な物理的手段によるドライプロセスによるのが好適である。このような手段として、この発明では、陰極アーク蒸着法を用いている。

陰極アーク蒸着法は、ターゲット側を陰極とし

た陰極アーク放電現象を利用して、ターゲット材料を局所的に熔融蒸発させ、被処理材料表面に蒸着を行うもので、陰極アーク放電の特性として、陰極側（ターゲット）に非常に小さな陰極輝点を生じ、大きなアーク電流がこの小さい点に流れ込むことから、陰極点の近傍は極めて高温に熱せられて、チタン等のこの発明で用いる高融点金属を瞬時に熔融蒸発させる。

そして熔融蒸発した、ターゲット材は同時に金属イオンとなり、真空中に放出される。この際バイアス電圧を被処理材料に印加することにより、この金属イオンは、加速された反応ガス粒子と共に被処理材料の表面に密着し、緻密な蒸着膜を生成する。

通常の陰極アーク蒸着法によれば、蒸着処理を行うチャンバ内は、アルゴンガス等の不活性ガスが僅かに存在する雰囲気中で蒸着を行うが、この発明においては、金属の炭窒化物からなる蒸着膜を形成する必要があることから、チャンバ内に微量の炭素化合物ガスと窒素ガスを所定量存在させ

て蒸着処理を行う。

チャンバ内に炭化のため存在させるガスは、炭化水素であるメタン、エチレンなどが好適である。またガスの量は、炭化反応が充分行われ、しかも遊離した金属イオンが被処理材表面に蒸着形成されるのを妨げない範囲で選択されるべきである。

また窒化のために、窒素ガスをチャンバ内に併せて存在させる必要がある。これらガスの好ましい濃度範囲は炭化水素化合物ガスと窒素ガス双方を含む全圧で $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torrである。

#### 【作 用】

この発明で選択した金属の炭窒化物は、いずれも硬質な化合物でアルミニウムとの反応性も良好なことから、アルミニウム表面に緻密な薄膜が形成される。そしてこの金属の炭窒化物薄膜は、従来の同種の金属のみの蒸着に比べて高い静電容量が得られることが判明した。

また金属炭窒化物の薄膜の形成に、陰極アーク蒸着法を用いることにより、熔融金属と炭化水素ガスとの炭化反応がアーク状態で行われ、反応後

に被蒸着材であるアルミニウム表面に薄膜が形成されるので、低融点であるアルミニウム表面に炭窒化物薄膜を形成することができる。

従来から、炭化物の気相反応によるものとして、CVD法によるものが知られているが、これは塩化チタンなどのハロゲン化合物を気化して反応を行わせるために、アルミニウム表面にハロゲンが残留し、電極腐食の原因となるが、陰極アーク蒸着によれば、金属自体をアークにより蒸発させるので、ハロゲンガスを用いないため腐食発生のおそれもない。

#### 【実施例】

以下実施例に基づいて、この発明を更に詳細に説明する。

まず、電極となる高純度アルミニウム被処理材を準備した。これは、交流による電気化学的なエッチング処理が施された高純度のアルミニウム箔（純度99.95%）を50×100mmに切断したものである。

この電極に陰極アーク蒸着装置を用いて表面に

薄膜層を形成した。

図面は、陰極アーク蒸着に使用する装置の概略を説明したものである。この発明は図面の装置により、タングステンからなる金属ターゲット（蒸発源）10を陰極としてアーク放電を起こすと、アークは金属ターゲット10の表面にアークスポットを形成し、アークスポットに集中するアーク電流のエネルギーにより、金属ターゲット10の表面は瞬時に熔融蒸発すると同時に金属イオン12となり、真空中に放出される。

この際、高純度のアルミニウムからなる被処理材14に対しバイアス電圧を印加することにより、この金属イオン12は、加速された反応ガス粒子16と共に被処理材14の表面に密着し、緻密な膜を生成する。なお、図面中で、18および20はアーク電源、22はバイアス電源、24は回転テーブル、26はガス入口、28はガス出口、30は真空チャンバである。

陰極アーク蒸着装置の金属ターゲット10として、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ジルコ

ニウム、タングステンをそれぞれ用いた。そして、この発明例は以下の蒸着条件によって被処理アルミニウム材表面に金属炭窒化物薄膜層を形成した。

#### 実施例の蒸着条件

基板（アルミニウム電極）温度 200℃  
チャンバー圧力（メタンガスおよび窒素ガス  
双方を含む全圧）

$20 \times 10^{-3} \text{ Torr}$

蒸着速度  $0.1 \mu\text{m}/\text{分}$   
蒸着時間 2分  
アーク放電電圧 100V  
アーク放電電流 150A

次に、比較例としてチャンバー内のガスを不活性ガス（アルゴンガス）のみとして、同じ金属ターゲットを用いて、炭窒化物でない金属自体の薄膜を形成した。この比較例の蒸着条件を以下のとおり示す。

#### 比較例の蒸着条件

基板（アルミニウム電極）温度 200℃  
チャンバー圧力（アルゴンガスのみ）

$20 \times 10^{-3} \text{ Torr}$

蒸着速度  $0.1 \mu\text{m}/\text{分}$   
蒸着時間 2分  
アーク放電電圧 100V  
アーク放電電流 200A

こうして薄膜が形成された、アルミニウム電極の静電容量を測定したところ第1表の結果が得られた。

第 1 表

ターゲット電極	静電容量 (mF/cm)	
	実施例	比較例
チ タ ン	1.72	1.53
バナジウム	1.63	1.50
ニ オ ブ	1.60	1.47
タンタル	1.61	1.45
ジルコニウム	1.67	1.52
タングステン	1.71	1.52

この結果から明らかなように、実施例の電極は、金属薄膜が形成された比較例に比べていずれも高

い静電容量値を示し、静電容量の増大に寄与していることがわかる。因みに、エッチング処理のみが行われた、被処理材のアルミニウム自体の静電容量を測定したところ、その値は $0.44\text{mF}/\text{cm}^2$ に過ぎなかった。

次に形成された薄膜の安定性を調べるために、これら各々の電極を電解コンデンサの電解液中に浸漬し、 $110^\circ\text{C}$ で500時間放置した後の静電容量を測定し、初期の値に対する静電容量の減少の変化率を調べた。

使用した電解液の組成は、エチレングリコール78重量%、アジピン酸アンモニウム10重量%、水12重量%の組成からなるもので、通常用いられる電解液に比べて、水の含有量を多くしてある。これは、水による電極箔の水和劣化の発生が顕著になるようにしたためである。

この結果を第2表に示す。

第 2 表

ターゲット電極	静電容量減少率(%)	
	実施例	比較例
チ タ ン	-9	-27
バナジウム	-8	-28
ニ オ ブ	-7	-24
タ ン タ ル	-7	-24
ジルコニウム	-9	-29
タングステン	-11	-30

この結果のように、電解液中での安定性についても、この発明の金属炭窒化物薄膜は従来のものに比べて皮膜の劣化がなく、安定した特性を維持することができる。因みに、エッチング処理のみの電極についても同様の実験を行ったところ、その静電容量変化率は、実に-51%にも達し、皮膜の劣化が激しいことがわかった。

#### 【発明の効果】

以上述べたようにこの発明によれば、電解コンデンサ用の電極として、単位面積あたりの静電容

量が高めることができるので、小型大容量の電解コンデンサが得られる。

また電極表面が安定した金属の炭窒化物によって保護され、水和劣化等の電極表面の劣化が防止されるので、長期にわたって安定した特性が維持できる。

またこの発明では、炭化水素ガスと窒素ガスとを含む雰囲気中で陰極アーク蒸着法により、アルミニウム表面に金属の炭窒化物からなる薄膜層を形成するので、基材が低融点のアルミニウムであっても、薄膜層の形成が可能となる。しかも薄膜形成処理にハロゲンガスを使わないので、電極の腐食の恐れもない。

また陰極アーク蒸着法は、短時間で処理が行え、製造効率を高めることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明。

図面はこの発明で用いる陰極アーク蒸着装置の概略を表した説明図である。

10…金属ターゲット（蒸発源）

12…金属イオン      14…被処理材

16…反応ガス粒子

20…アーク電源

24…回転テーブル

28…ガス出口

18…アーク電源

22…バイアス電源

26…ガス入口

30…真空チャンバ

特許出願人

日本ケミコン株式会社

